

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03064334 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.91**

(51) Int. Cl

**C08J 9/00**  
**B01D 71/26**  
**// C08L 23/02**  
**C08L 23:00**

(21) Application number: **01201785**

(22) Date of filing: **03.08.89**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(72) Inventor: **TAKITA KOTARO**  
**KONO KOICHI**  
**TAKASHIMA TATSUYA**  
**OKAMOTO KENKICHI**

**(54) MICROPOROUS POLYOLEFIN FILM AND ITS PREPARATION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To effectively produce a microporous polyolefin film having excellent properties from a high concn. soln. without degrading the stretchability by forming the film from a polyolefin compsn. which contains at least a specified amt of an ultrahigh mol.wt. polyolefin and has a ratio of Mw/Mn of a specified value.

**CONSTITUTION:** A soln. comprising 50-90wt.% nonvolatile solvent (e.g. paraffin oil) and 10-50wt.% polyolefin compsn. which contains at least 1wt.%

ultrahigh mol.wt. polyolefin with a wt. average mol.wt. of  $7 \times 10^5$  or higher (e.g. ultrahigh mol.wt. polyethylene) and has a ratio of the wt. average mol.wt. to the number- average mol.wt. of 10-300 is extruded through a die and cooled at a cooling rate of 50°C/min or higher to form a gel compsn. The gel compsn. is stretched at a temp. 10°C higher than the m.p. of the polyolefin compsn. and freed from the residual solvent by extraction with an easily volatilizing solvent to produce a microporous polyolefin film which has thickness of 0.1-25 $\mu$ m, pore content of 35-95%, mean penetrating pore of 0.001-0.2 $\mu$ m and breaking strength of 0.2kg/15mm or higher.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio

訂正有り

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-64334

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 J 9/00  
B 01 D 71/26  
// C 08 L 23/02  
C 08 L 23:00

識別記号

CES A

LCD

庁内整理番号

8927-4F

8822-4D

7107-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-201785

⑰ 出 願 平1(1989)8月3日

⑱ 発 明 者 滝 田 耕 太 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑱ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑱ 発 明 者 高 嶋 達 也 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑱ 発 明 者 岡 本 健 吉 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東燃株式会  
社総合研究所内

⑲ 出 願 人 東 燃 株 式 会 社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子重/数平均分子重が10~300のポリオレフィン組成物からなり、厚さが0.1~25 $\mu$ mで、空隙率が35~95%で、平均貫通孔径が0.001~0.2 $\mu$ mであり、15mm幅の破断強度が0.2kg以上であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。
- (2) 請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜において、前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであり、前記ポリオレフィン組成物中の他の成分が、エチレンを主体とする重量平均分子重  $1 \times 10^4$  以上  $7 \times 10^5$  未満の重合体であることを特徴とするポリオレフィン微多孔膜。
- (3) 重量平均分子量が  $7 \times 10^5$  以上の超高分子量ポ

リオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子重/数平均分子重が10~300のポリオレフィン組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイより押出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とするポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

- (4) 請求項3に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記溶液の冷却を50℃/分以上の冷却速度で行うことを特徴とする方法。
- (5) 請求項3又は4に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記ゲル状組成物の延伸温度が結晶分散温度乃至結晶融点の範囲であることを特徴とする方法。
- (6) 請求項3乃至5のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記超高分子量ポリオレフィン溶液の溶媒が不揮発性溶媒であることを特徴とする方法。

(7)請求項3乃至6のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記不揮発性溶媒がパラフィン油であることを特徴とする方法。

(8)請求項3乃至7のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記残存溶媒の除去を易揮発性溶剤による抽出により行うことを特徴とする方法。

(9)請求項3乃至8のいずれかに記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、前記超高分子量ポリオレフィンが超高分子量ポリエチレンであり、前記ポリオレフィン組成物中の他の成分が、エチレンを主体とする重量平均分子量 $1 \times 10^4$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満の重合体であることを特徴とする方法。

### 3.発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、超高分子量ポリオレフィンを含有するポリオレフィン組成物の微多孔膜及びその製造方法に関し、特に、生産性の良いポリオレフィン

微多孔膜及びその製造方法に関する。

#### 〔従来の技術〕

微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、各種フィルター、透湿防水衣料、逆浸透濾過膜、限外濾過膜、精密濾過膜等の各種用途に用いられている。

従来、ポリオレフィン微多孔膜の製造方法としては、例えば異種ポリマー等の微粉体からなる孔形成剤をポリオレフィンに混合してマイクロ分散させた後、孔形成剤を抽出する混合抽出法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離することにより多孔構造とする相分離法、異種固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に延伸などの歪を与えることにより、異種固体間を界面破壊して空孔を生じさせて多孔化する延伸法などが行われている。しかし、これらの方法では通常分子量が50万未満程度のポリオレフィンが用いられているため、延伸による薄膜化及び高強度化には限界があった。

最近、高強度及び高弾性のフィルムに成形し得

る超高分子量ポリオレフィンが開発され、これによる高強度の微多孔膜の製造が種々提案された。

例えば特開昭58-5228号は、超高分子量ポリオレフィンを不揮発性溶媒に溶解し、この溶液から繊維またはフィルムなどのゲルを成形し、この溶媒を含むゲルを揮発性溶剤で抽出処理した後、加熱延伸する方法を開示している。しかしながら、不揮発性溶媒で高度に膨潤した多孔性組織を有するゲルは、2方向に延伸しようとしても、高配向の延伸ができず、網状組織の拡大により破断し易く、得られるフィルムは強度が小さく、また形成される孔径が大きくなるという欠点があった。一方不揮発性溶媒を揮発性溶剤で抽出した後乾燥したゲルは、網状組織が収縮緻密化するが、揮発性溶剤の不均一な蒸発によりフィルム原反にそりが発生し易く、また収縮緻密化により、高倍率の延伸ができないという欠点があった。

これに対し、重量平均分子量が、 $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状シートを成形し、前記ゲル状

シート中の溶媒量を脱溶媒処理により調整し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)の微多孔膜を製造する方法が、以下に示すように種々提案されている。

特開昭60-242035号は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリエチレンを溶媒中で加熱溶解した溶液からゲル状のシートを成形し、前記ゲル状シートの溶媒量を10~80重量%に脱溶媒処理し、次いで加熱延伸した後、残留溶媒を除去することにより、厚さが10 $\mu$ m以下、破断強度が200 kg/cm<sup>2</sup>以上、空孔率が30%以上である超高分子量ポリエチレンの微多孔膜を製造する方法を開示している。

特開昭61-495132号は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の $\alpha$ -オレフィンの重合体の溶液からゲル状物を形成し、前記ゲル状成形物をそれに含まれる溶媒の少なくとも10重量%を除去して前記ゲル状成形物に含まれる前記 $\alpha$ -オレフィン重合体が10~90重量%になるようにした後、前記 $\alpha$ -オレフィ

ン重合体の融点+10℃以下の温度で延伸し、得られた延伸成形物に含まれる残存溶媒を除去することを特徴とする微多孔膜の製造方法を開示している。

また特開昭61-195133号は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の $\alpha$ -オレフィン重合体からなり、平均孔径0.001 ~ 1  $\mu$ m、空孔率30~90%を有し、1軸方向に2倍以上、面倍率で20倍以上延伸してなることを特徴とする微多孔膜を開示している。

一方特開昭63-39602号は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレン溶液からゲル状成形物を成形し、前記ゲル状成形物中の溶媒量を80重量%を超える95重量%以下の範囲とし、次いで120℃以下の温度で1軸方向に2倍以上、面倍率で20倍以上延伸した後、残存溶媒を除去することにより、100  $l / m^2 \cdot hr \cdot atm$ 以上の純水透過速度と、50%以上の $\gamma$ -グロブリンに対する阻止率を有するポリエチレン微多孔膜を製造する方法を開示している。このポリエチレン微多孔膜は、通水性に優れ、かつ蛋白質溶液等の分離に適した微細孔径を

有するものである。

さらに特開昭63-273651号は、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンの溶液を調製し、前記溶液をゲル化温度以下に急冷しながら、ダイスより押し出してゲル状成形物中の前記超高分子量ポリオレフィンの含有量を10~90重量%にし、前記超高分子量ポリオレフィンの融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする方法を開示している。この方法は、微多孔膜を10 $\mu$ mより厚く製造することができるため、大きな強度と、耐圧性を要する用途等に好適な微多孔膜を得ることができる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記超高分子量ポリオレフィン(ポリエチレン)微多孔膜の製造方法は、いずれも超高分子量ポリオレフィンを2軸延伸するため、ポリオレフィンの希薄溶液を調製する必要があり、このため得られた溶液は、シート成形するダイス出口でスウェルやネックインが大きく、シート成形が困難であり、さらにシート中には、溶

媒が過剰に含まれているため、そのまま延伸しても目的の微多孔膜は得られないので脱溶媒処理してシート中の溶媒量を調製する必要がある等、生産性において問題があった。

従って、本発明の目的は、延伸性が良好で、高濃度溶液とすることが可能なポリオレフィン組成物からなるポリオレフィン微多孔膜を提供することである。

また本発明のもう一つの目的は、延伸性を損なうことなく、ポリオレフィンの高濃度溶液からポリオレフィン微多孔膜を効率良く製造する方法を提供することである。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、超高分子量ポリオレフィンを所定量以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量を所定の範囲まで大きくしたポリオレフィン組成物を用いれば、高濃度溶液が調製でき、この溶液から各種特性の良好なポリオレフィン微多孔膜を効率良く製造することができることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリオレフィン組成物からなり、厚さが0.1~25 $\mu$ mで、空孔率が35~95%で、平均貫通孔径が0.001~0.2  $\mu$ mであり、15mm幅の破断強度が0.2 kg以上であることを特徴とする。

また、かかるポリオレフィン微多孔膜を製造する本発明の方法は、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリオレフィン組成物10~50重量%と、溶媒50~90重量%とからなる溶液を調製し、前記溶液をダイスより押し出し、冷却してゲル状組成物を形成し、前記ゲル状組成物を前記ポリオレフィン組成物の融点+10℃以下の温度で延伸し、しかる後残存溶媒を除去することを特徴とする。

本発明を以下詳細に説明する。

先ず本発明のポリオレフィン微多孔膜について

説明する。

本発明のポリオレフィン微多孔膜は、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンを1重量%以上含有し、重量平均分子量/数平均分子量が10~300のポリオレフィン組成物からなる。

上記ポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量は、10~300、好ましくは12~250である。重量平均分子量/数平均分子量が10未満では、平均分子鎖長が大きく、溶解時の分子鎖同志の絡み合い密度が高くなるため、高濃度溶液の調製が困難である。また300を超えると、延伸時に低分子量成分の破断が起こり膜全体の強度が低下する。

なお、重量平均分子量/数平均分子量は、分子量分布の尺度として用いられるものであり、この分子量の比が大きくなるほど分子量分布の幅は拡大する。すなわち重量平均分子量の異なるポリオレフィンからなる組成物においては、組成物の分子量の比が大きいほど、配合するポリオレフィン

の重量平均分子量の差が大きく、また小さいほど重量平均分子量の差が小さいことを示している。

本発明においては、ポリオレフィン組成物の重量平均分子量/数平均分子量を10~300と、超高分子量ポリオレフィン自身の重量平均分子量/数平均分子量（通常6程度）よりも大きく設定している。この結果、分子量分布は低分子量側へと広がりをもせるため、高濃度のポリオレフィン溶液の調製が可能となる。

上述したような本発明のポリオレフィン組成物は、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上の超高分子量ポリオレフィンと、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを重量平均分子量/数平均分子量が上記範囲となるように適量混合することによって得ることができる。

本発明において、超高分子量ポリオレフィンは、重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ のものである。重量平均分子量が $7 \times 10^5$ 未満では、最大延伸倍率が低く、目的の微多孔膜が得られない。一方、上限は特に限定的

ではないが $15 \times 10^6$ を超えるものは、ゲル状成形物の形成において、成形性に劣る。

このような超高分子量ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセンなどを重合した結晶性の単独重合体または共重合体が挙げられる。これらのうち超高分子量ポリエチレン、特に高密度の超高分子量ポリエチレンが好ましい。

また上記超高分子量ポリオレフィンのポリオレフィン組成物中の含有量は、ポリオレフィン組成物全体を100重量%として、1重量%以上である。超高分子量ポリオレフィンの含有量が1重量%未満では、延伸性の向上に寄与する超高分子量ポリオレフィンの分子鎖の絡み合いがほとんど形成されず、高強度の微多孔膜を得ることができない。一方、上限は特に限定的ではないが、90重量%を超えると目的とするポリオレフィン溶液の高濃度化の達成が困難となるため好ましくない。

またポリオレフィン組成物中の超高分子量ポリオレフィン以外のポリオレフィンは、重量平均分

子量が、 $7 \times 10^5$ 未満のものであるが、分子量の下限としては $1 \times 10^4$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $1 \times 10^4$ 未満のポリオレフィンを用いると、延伸時に破断が起こりやすく、目的の微多孔膜が得られないので好ましくない。特に重量平均分子量が $1 \times 10^5$ 以上 $7 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンを超高分子量ポリオレフィンに配合するのが好ましい。

このようなポリオレフィンとしては、前述の超高分子量ポリオレフィンと同種のもので挙げられるが、特にエチレンを主体とする重合体である高密度ポリエチレンが好ましい。

なお、上述したようなポリオレフィン組成物には、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填剤などの各種添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

次に、本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法について説明する。

本発明において、原料となるポリオレフィン組

成物の高濃度溶液は、上述のポリオレフィン組成物を溶媒に加熱溶解することにより調製する。

この溶媒としては、ポリオレフィン組成物を十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられるが、溶媒含有量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。

加熱溶解は、ポリオレフィン組成物が溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用する重合体及び溶媒により異なるが、例えばポリエチレン組成物の場合には140～250℃の範囲である。また、ポリオレフィン組成物溶液の濃度は、10～50重量%、好ましくは10～40重量%である。濃度が10重量%未満では、使用する溶媒量が多く経済的でないばかりか、シート状に成形する際に、ダイス出口で、スウェルやネックインが大きくシートの成形が困難となる。一方、濃

度が50重量%を超えると、均一な溶液の調製が困難となる。なお、加熱溶解にあたってはポリオレフィンの酸化を防止するために酸化防止剤を添加するのが好ましい。

次にこのポリオレフィン組成物の加熱溶液をダイスから押し出して成形する。ダイスは、通常長方形の口金形状をしたシートダイスが用いられるが、2重円筒状の中空系ダイス、インフレーションダイス等も用いることができる。シートダイスを用いた場合のダイスギャップは通常0.1～5mmであり、押し出し成形時には140～250℃に加熱される。この押し出し速度は、通常20～30cm/分乃至2～3m/分である。

このようにしてダイスから押し出された溶液は、冷却することによりゲル状物に成形される。冷却は少なくともゲル化温度以下までは50℃/分以上の速度で行うのが好ましい。冷却速度が遅いと結晶化度が上昇し、延伸に適したゲル状物となりにくい。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷媒で冷却し

たロールに接触させる方法等を用いることができる。なおダイスから押し出された溶液は、冷却前あるいは冷却中に、1～10好ましくは1～5の引取比で引き取っても良い。引取比が10以上になるとネックインが大きくなり、また延伸時に破断を起こしやすくなり好ましくない。

次にこのゲル状成形物を、延伸する。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で行う。2軸延伸が好ましく、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時2軸延伸が好ましい。

延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点+10℃以下、好ましくは結晶分散温度から結晶融点未満の範囲である。例えば、ポリエチレンの場合は90～140℃で、より好ましくは、100～130℃の範囲である。延伸温度が融点+10℃を超える場合は、樹脂の熔融により延伸による分子鎖の配向ができない。また、延伸温度が結晶分散温度未満で

は、樹脂の軟化が不十分で、延伸において破断し易く、高倍率の延伸ができない。

また、延伸倍率は原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少なくとも2倍以上、好ましくは3～20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは20～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で高弾性、高強度の微多孔膜が得られない。一方、面倍率が400倍を超えると、延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じる。

得られた延伸形成物は、溶剤で洗浄し残留する溶媒を除去する。洗浄溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性のものを用いることができる。これらの溶剤はポリオレフィン組成物の溶解に用いた溶媒に応じて適宜選択し、単独もしくは混合して用いる。洗浄方法は、溶剤に浸漬し抽出する方法、溶剤をシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法など

により行うことができる。

上述のような洗浄は、延伸成形物中の残留溶媒が1重量%未満になるまで行う。その後洗浄溶剤を乾燥するが、洗浄溶剤の乾燥方法は加熱乾燥、風乾などの方法で行うことができる。乾燥した延伸成形物は、結晶分散温度～融点の温度範囲で熱固定することが望ましい。

以上のようにして製造したポリオレフィン微多孔膜は、空孔率が35～95%で、平均貫通孔径が0.001～0.2 $\mu$ mで、かつ15mm幅の破断強度が0.2 kg以上である。また本発明のポリオレフィン微多孔膜の厚さは、用途に応じて適宜選択しうるが、一般に0.1～25 $\mu$ mであり、好ましくは2～20 $\mu$ mにすることができる。

なお、得られたポリオレフィン微多孔膜は、必要に応じてさらに、プラズマ照射、界面活性剤含浸、表面クラフト等で親水化処理することができる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明の実施例を示す。なお、実施例に

液中に含まれるブルランの濃度を示差屈折率測定から求めた。そして、次式により計算した阻止率が50%になるブルランの分子量の値から、後述するようなFloryの理論を利用して、孔径を換算した。

$$\text{ブルランの阻止率} = (1 - (\text{濾液中のブルラン濃度} / \text{原液中のブルラン濃度})) \times 100$$

溶液状態にある鎖状高分子は球状の糸まり状で、その直径dは、分子鎖の両末端の2乗平均距離( $r^2$ )に対して、近似的に

$$[d/2]^2 = \langle r^2 \rangle \dots (1)$$

の関係にあると考えて良い。

高分子溶液における粘性と分子鎖の広がりに関するFloryの理論によると、高分子の種類に無関係に

$$[\eta]M = 2.1 \times 10^{-4} \langle r^2 \rangle^{3/2} \dots (2)$$

が成立するので、式(1)及び(2)により、固有粘度

$[\eta]$ の測定値と、阻止率が50%になる分子量Mとから鎖状高分子の直径dを算出することができ

る。このdをポリエチレン微多孔膜の孔径とした。

- (1) 重量平均分子量及び分子量分布：ウォーターズ製GPC装置を用い、カラムに東ソー製GMH-6、溶媒に0-ジクロロルベンゼンを使用し、温度135℃、流量1.0 ml/分にて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定。
- (2) フィルムの厚さ：断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (3) 引張破断強度：幅15mmの短冊状試験片の破断強度をASTM D882に準拠して測定。
- (4) 透気度：JIS P8117に準拠。
- (5) 透水性：微多孔膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水/エタノール混合液(50/50容積比)で親水化処理を行い、蒸留水で十分に洗浄した後、380 mmHgの水圧をかけたときの濾液の透過量を測定して求めた。
- (6) 孔径：上記(5)で記載したモジュールを用いて、380 mmHgの差圧下で0.05重量%のプルラン(昭和電工製)の水溶液を循環させたときに、濾

#### 実施例1

重量平均分子量( $M_w$ )が $2.5 \times 10^5$ の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 $6.8 \times 10^5$ のポリエチレン8重量部とを混合した $M_w/M_n = 16.8$ の原料樹脂と、流動パラフィン(64cst/40℃)90重量部とを混合し、ポリエチレン組成物の溶液を調製した。次にこのポリエチレン組成物の溶液100重量部に、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール(「BHT」、住友化学工業製)0.125重量部とテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシルフェニル)-プロピオネート]メタン(「イルガノックス1010」、チバガイギー製)0.25重量部とを酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填して均一な溶液を得た。

この溶液を直径45mmの押出機により、Tダイから押出し、冷却ロールで引取りながらゲル状シートを成形した。

得られたシートを二軸延伸機にセットして、温

度115℃、延伸速度0.5 m/分で7×7倍に同時二軸延伸を行った。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して厚さ4μmのポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を第1表に示す。

#### 実施例 2

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 $2.4 \times 10^5$  のポリエチレン13重量部とを混合した  $M_w/M_n = 16.7$  の原料樹脂と、流動パラフィン85重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で、厚さ5μmのポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を第1表に示す。

#### 実施例 3

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 $4.1 \times 10^5$  のポリエチレン13重量部とを混合した  $M_w/M_n = 190$  の原料樹脂と、流動パラフィン85重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で、厚さ4μmのポリエチレン微多孔膜を

フィン88重量部とをポリエチレン溶液とした以外は、実施例1と同一条件で製膜したが、高倍率で延伸できず、ポリエチレン微多孔膜は得られなかった。

#### 比較例 2

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 $5.9 \times 10^5$  のポリエチレン13重量部とを混合した  $M_w/M_n = 350$  の原料樹脂と、流動パラフィン85重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で製膜したが、破断強度の低いポリエチレン微多孔膜しか得られなかった。

#### 比較例 3

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン ( $M_w/M_n = 6.0$ ) 12重量部を、流動パラフィン88重量部に実施例1と同一条件で溶解しようとしたが、均一な溶液を調製することができなかった。

#### 比較例 4

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分

得た。その特性を第1表に示す。

#### 実施例 4

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン1重量部と、 $4.1 \times 10^5$  のポリエチレン19重量部とを混合した  $M_w/M_n = 150$  の原料樹脂と、流動パラフィン80重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で、厚さ16μmのポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を第1表に示す。

#### 実施例 5

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン1重量部と、 $3.5 \times 10^5$  のポリエチレン39重量部とを混合した  $M_w/M_n = 240$  の原料樹脂と、流動パラフィン60重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で、厚さ12μmのポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を第1表に示す。

#### 比較例 1

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $6.8 \times 10^5$  のポリエチレン ( $M_w/M_n = 8.0$ ) 12重量部と、流動パラ

子量ポリエチレン0.2重量部と、 $3.5 \times 10^5$  のポリエチレン24.8重量部とを混合した  $M_w/M_n = 120$  の原料樹脂と、流動パラフィン75重量部とをポリエチレン組成物の溶液とした以外は、実施例1と同一条件で製膜したが、延伸時の破断が多く、ポリエチレン微多孔膜は得られなかった。

#### 比較例 5

重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $2.5 \times 10^6$  の超高分子量ポリエチレン2重量部と、 $2.4 \times 10^5$  のポリエチレン58重量部とを混合した  $M_w/M_n = 14.5$  の原料樹脂を、流動パラフィン40重量部に実施例1と同一条件で溶解しようとしたが、均一な溶液を調製することができなかった。



第 1 表

例 No.		ポリオレフィン組成物					延伸条件		性				
		kg/kn	超高分子量ポリエチレン		他のポリエチレン	溶液中の濃度 <sup>(1)</sup> (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 縦×横 (倍)	膜厚 (μm)	破断強度 (kg/15mm幅)	透気度 (秒/100cc)	透水性 <sup>(2)</sup>	孔径 (μm)
			分子量	含有量*	分子量								
実施例	1	16.8	2.5 × 10 <sup>5</sup>	20.0	6.8 × 10 <sup>5</sup>	10	115	7 × 7	4	0.70	148	234	0.02
	2	16.7	2.5 × 10 <sup>5</sup>	13.3	2.4 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	5	0.65	37	727	0.03
	3	190	2.5 × 10 <sup>5</sup>	13.3	4.1 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	4	0.35	30	842	0.04
	4	150	2.5 × 10 <sup>5</sup>	5.0	4.1 × 10 <sup>5</sup>	20	115	7 × 7	16	0.35	55	680	0.05
	5	240	2.5 × 10 <sup>5</sup>	2.5	3.5 × 10 <sup>5</sup>	40	115	7 × 7	12	0.40	112	415	0.04
比較例	1	8.0	—	0	6.8 × 10 <sup>5</sup>	12	—	—	—	—	—	—	—
	2	350	2.5 × 10 <sup>5</sup>	13.0	5.9 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	10	0.12	108	530	0.05
	3	6.0	2.5 × 10 <sup>5</sup>	100	—	12	—	—	—	—	—	—	—
	4	120	2.5 × 10 <sup>5</sup>	0.2	3.5 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	—	—	—	—	—
	5	14.5	2.5 × 10 <sup>5</sup>	3.3	2.4 × 10 <sup>5</sup>	60	—	—	—	—	—	—	—

注) \*: ポリエチレン組成物中の含有量で、単位は重量%。

(1): ポリエチレン組成物の濃度。

(2): 単位は  $\text{ml} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

#### 〔発明の効果〕

以上詳述したように、本発明の方法によれば、原料となるポリオレフィン組成物の溶液の濃度を10～50重量%と高濃度に調製できるので、使用する溶剤の量が少なく済み、また延伸の前にゲル状シート中の溶媒量を調整する必要もない。このため、効率良くポリオレフィン微多孔膜を得ることができる。しかもシート成形の際に押出されたゲル状成形物には、スウェルやネックインの発生が少ないという利点もある。

また、本発明の微多孔膜は高強度であり、不織布等と積層する際の取扱性や加工性に優れている。さらに透水性に優れるため、分子量数万～数十万の分子状物を効率良く分画することができる。

かかるポリオレフィン微多孔膜は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、超精密濾過膜、限外濾過膜、各種フィルター、透湿防水衣料用多孔質膜等の各種用途に好適である。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)7月19日

【公開番号】特開平3-64334

【公開日】平成3年(1991)3月19日

【年通号数】公開特許公報3-644

【出願番号】特願平1-201785

【国際特許分類第5版】

C08J 9/00 CES A 9268-4F

B01D 71/26 9153-4D

// C08L 23/02 LCD 7107-4J

C08L 23:00

### 手続補正書 (自発)

平成5年3月3日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成1年特許願第201785号

2 発明の名称

ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 東燃株式会社

4 代理人

住 所 東京都千代田区飯三橋1丁目8番10号  
カースル・ウェルビル2階  
電 話 (3261) 6266  
氏 名 (8001) 弁理士 高石 橋 馬

5 補正の対象

明細書第27頁第1表

6 補正の内容

別紙の通り

### 手続補正書

平成5年12月24日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

平成1年特許願第201785号

2 発明の名称

ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人  
名 称 東燃株式会社

4 代理人

住 所 東京都千代田区九段北一丁目12番14号  
九段ビル4階  
電 話 (3261) 6265  
氏 名 (8001) 弁理士 高石 橋 馬

5 補正命令の日付

平成5年12月21日(発送日)

6 補正の対象

平成5年3月3日付提出の手続補正書の補正の対象の欄

7 補正の内容

別紙のとおり

例 No.		ポリオレフィン組成物					延 伸 条 件		特 性					
		Mw/Mn	超高分子量ポリエレン		他のポリエレン	溶 液 中 の 濃度 <sup>(1)</sup> (重量%)	延 伸 温 度 (℃)	延伸倍率 縦×横 (倍)	膜 厚 (μm)	破 断 強 度 (kg/15mm幅)	透 気 度 (秒/100cc)	(1) 透水性	孔 径 (μm)	
			分 子 量	含有量*	分 子 量									
実 施 例	1	16.8	2.5 × 10 <sup>4</sup>	20.0	6.8 × 10 <sup>5</sup>	10	115	7 × 7	4	0.70	148	234	0.02	
	2	16.7	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	2.4 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	5	0.65	37	727	0.03	
	3	190	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	4.1 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	4	3.35	30	842	0.04	
	4	150	2.5 × 10 <sup>4</sup>	5.0	4.1 × 10 <sup>5</sup>	20	115	7 × 7	16	0.35	55	680	0.05	
	5	240	2.5 × 10 <sup>4</sup>	2.5	3.5 × 10 <sup>5</sup>	40	115	7 × 7	12	0.40	112	415	0.04	
比 較 例	1	8.0	—	0	5.8 × 10 <sup>5</sup>	12	—	—	—	—	—	—	—	
	2	350	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	5.9 × 10 <sup>5</sup>	15	115	7 × 7	10	0.12	108	530	0.05	
	3	6.0	2.5 × 10 <sup>4</sup>	100	—	12	—	—	—	—	—	—	—	
	4	120	2.5 × 10 <sup>4</sup>	0.8	3.5 × 10 <sup>5</sup>	25	115	7 × 7	—	—	—	—	—	
	5	14.5	2.5 × 10 <sup>4</sup>	3.3	2.4 × 10 <sup>5</sup>	60	—	—	—	—	—	—	—	

注) \* : ポリエチレン組成物中の含有量で、単位は重量%。

(1) : ポリエチレン組成物の濃度。

(2) : 単位は  $\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。

## 手続補正書 (自発)

平成5年3月3日

特許庁長官 殿

## 1 事件の表示

平成1年特許願第201785号

## 2 発明の名称

ポリオレフィン微多孔膜及びその製造方法

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 炭燃株式会社

## 4 代理人

住 所 東京都千代田区飯田橋1丁目8番10号

カースル・ウェルビル2階

電 話 (3261) 6265

氏 名 (8001) 井上 高 石 橋 馬



## 5 補正の対象

「発明の詳細な説明」の欄

## 6 補正の内容

明細書第27頁の第1表を附紙のとおり補正する。

第 表

例 No.		ポリオレフィン組成物					延伸条件		特 性				
		Mw/Mn	超高分子量ポリエチレン		他のポリエチレン	溶液中の濃度 <sup>(1)</sup> (重量%)	延伸温度 (℃)	延伸倍率 縦×横 (倍)	膜 厚 (μm)	破断強度 (kg/15mm幅)	透 気 度 (秒/100cc)	<sup>(2)</sup> 透水性	孔 径 (μm)
			分 子 量	含有量*	分 子 量								
実 施 例	1	16.8	2.5 × 10 <sup>4</sup>	20.0	6.8 × 10 <sup>3</sup>	10	115	7 × 7	4	0.70	148	234	0.02
	2	16.7	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	2.4 × 10 <sup>4</sup>	15	115	7 × 7	5	0.65	37	727	0.03
	3	190	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	4.1 × 10 <sup>3</sup>	15	115	7 × 7	4	0.35	30	942	0.04
	4	150	2.5 × 10 <sup>4</sup>	5.0	4.1 × 10 <sup>3</sup>	20	115	7 × 7	16	0.35	55	680	0.05
	5	240	2.5 × 10 <sup>4</sup>	2.5	3.5 × 10 <sup>3</sup>	40	115	7 × 7	12	0.40	112	415	0.04
比 較 例	1	8.0	—	0	6.8 × 10 <sup>3</sup>	12	—	—	—	—	—	—	—
	2	350	2.5 × 10 <sup>4</sup>	13.3	5.9 × 10 <sup>3</sup>	15	115	7 × 7	10	0.12	108	530	0.05
	3	6.0	2.5 × 10 <sup>4</sup>	100	—	12	—	—	—	—	—	—	—
	4	120	2.5 × 10 <sup>4</sup>	0.8	3.5 × 10 <sup>3</sup>	25	115	7 × 7	—	—	—	—	—
	5	14.5	2.5 × 10 <sup>4</sup>	3.3	2.4 × 10 <sup>3</sup>	60	—	—	—	—	—	—	—

注) \* : ポリエチレン組成物中の含有量で、単位は重量%。

(1) : ポリエチレン組成物の濃度。

(2) : 単位は  $\text{l} / \text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 。